云 南 植 物 研 究 1992; **14** (4): 442—444
Acta Botanica Yunnanica

棒槌瓜的达玛烷型新三萜*

邱明华 聂瑞麟 李忠荣 笠井良次[+] 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

([+]日本广岛大学医学部，广岛 734)

摘要 从云南西双版纳产葫芦科植物棒槌瓜（*Neoalsomitra integrifoliola*）的茎皮中分离到 ocotillol 达玛烷型新三萜——棒槌三萜 A。通过波谱分析及化学转化，棒槌三萜 A 的化学结构确定为 3β，12β，23β，25-四羟基-20S，24S-环氧-达玛烷。

关键词 葫芦科；棒槌瓜；达玛烷三萜；棒槌三萜 A

A NEW DAMMARANE TRITERPENOID FROM NEOALSOMITRA INTEGRIFOLIOLA

QIU Ming-Hua, NIE Rui-Lin, LI Zhong-Rong, Ryoji KASAI[+], ZHOU Jun

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

([+]*Institute of Pharmaceutical Science, Hiroshima University, School of Medicine,* Hiroshima 734, Japan)

Abstract A new dammarane triterpenoid, neoalsomitin A(1) were isolated from the rhizomes of *Neoalsomitra integrifoliola,* a chinese cucurbitaceous plant collected in Xishuangbanna, South-Yunnan, China. On the basis of spectral analyses and chemical evidence, the chemical structure of neoalsomitin A (1) was established as 3β, 12β, 23β, 25-tetrahydroxy-20S, 24S-epoxy-dammarane.

Key words Cucurbitaceae; *Neoalsomitra inttegrifoliola;* Dammarane triterpenoid; Neoalsomitin A

棒槌瓜（*Neoalsomitra integrifoliola* (Cogn.) Hutch）系葫芦科棒槌瓜属植物，草质藤本，分布于热带亚热带地区。其茎、叶和果实有毒，能引起剧烈腹泻，严重时手足抽搐[1]。化学成分未见报道。我们从西双版纳产棒槌瓜植物的茎皮中，得到 ocotillol 达玛烷型三萜及其粗皂甙得率在 3%以上。本文报道这个 ocotillol 达玛烷型新化合物，称为棒槌三萜 A (neoalsomitin A)。经光谱分析及化学转化证明，其结构确定为 3β, 12β, 23β, 25-四羟基-20S, 24S-环氧-达玛烷（3β, 12β, 23β, 25-tetrahydroxy-20S, 24S-epoxy-dammarane）。棒槌瓜是葫芦科中继绞股兰之后，发现的富含达玛烷三萜及

1992 年 1 月收稿，同年 2 月定稿。

* 系植物化学开放实验室基金资助项目。

皂甙的新资源植物。

1

棒槌三萜 A(1) 得率 0.2%。无色针晶(MeOH)，mp 229—230℃，$[\alpha]_D^{18}=+46.1°$ (MeOH, c=0.521)。FABMS 示分子离子峰 $[M+1]^+$为 m／z 493：^{13}C NMR (DEPT)数据指出化合物 **1** 中含有 8 个甲基(CH_3)，8 个亚甲基(CH_2)，8 个次甲基(CH)，6 个季碳(C)，及 6 个接氧碳(C–O–)，结合分子离子峰,可推出化合物 **1** 的分子式为 $C_{30}H_{52}O_5$。^{13}C NMR 及^{1}H NMR 谱 8 个甲基信号，提示化合物 **1** 具有达玛烷型三萜的母核[2]。^{13}C NMR 信号 δ 85.11(C)，91.40(CH)为 ocotillol 达玛烷型三萜中 20, 24 位环氧碳的特征信号,指出化合物 **1** 具有 20, 24–环氧戊环侧链存在[3]，因此化合物 **1** 应属于 ocotillol 达玛烷型三萜。经与已知化合物比较，4 个羟基的位置分别确定如下：^{13}C NMR 谱化学位移 δ 18.74(CH_2)为 C–6 信号，说明母核 6–位上没有羟基取代；信号 δ 70.40(CH)提示 12β–OH 的存在，^{1}H NMR 谱中信号 δ 3.781 (1H, ddd, J=11.8, 11.8, 4.8Hz)的六重峰也肯定了 12–OH 的 β 构型。δ 77.94(CH)为 3β－OH 的信号,C–1，C–2 和 C–4，C–5 的化学位移也支持 3–OH 为 β 构型[4]。通过上述分析，化合物 **1** 的母核上具有 3β，12β–OH 取代。另外两个羟基则应存在于侧链部分。田中治等已曾仔细研究了侧链上 20 和 24 位的绝对构型对周围碳化学位移数据的影响[2–4]。从这些结果，我们可推定化合物 **1** 的侧链 20S 和 24S 构型。^{1}H NMR 谱中 26，27–CH_3 信号分别出现在 δ1.582，1.414(各 3H,s)，单峰且较为低场，说明 25 位上有羟基存在，^{13}C NMR 谱中季碳信号 δ 70.76(C)也证实了 25–OH 取代的存在[2]。至于最后一个羟基的位置，化合物 **1** 的 FABMS 中，基峰出现在 m／z 159，通常为 ocotillol 型三萜的侧链碎片产生的特征离子，提示了侧链 22 或 23 位上可能有另一羟基存在；化合物 **1** 的三乙酰化物的 FABMS 更明确肯定侧链 22 或 23 位上含 OH 取代，这些碎片离子完全符合这类化合物 MS 谱裂解的规律，再分析化合物 **1** 中 20S，24S–环氧戊环的^{13}C NMR 数据，与没有羟基取代 20S，24S–环氧戊环的化合物 betulafolienetriol－oxide– Ⅱ的^{13}C NMR 数据相比较[4]，由于 23β–OH 的存在，使得邻位 22–C 和 24–C 的信号分别向低场移动 9.5ppm 和 3.1ppm，且 20–C 的化学位移向高场位移了 2ppm 左右；故信号 δ70.13(CH)可归宿于 23–C 上的 β–OH 取代。^{1}H NMR 谱中 24–H 的信号 δ 4.192(1H, d, J=8.0Hz)，不仅支持 23–OH 取代的存在，而且偶合常数 J=8.0Hz 的二重峰亦提示此羟基应为 β 构型；因为 23–OH 呈 β 构型时，23–H 与 24–H 的裂分才可能达到 8Hz。为了证实 23β–OH 的构型，我们又测定了 NOESY 谱，从中观察到了 26，27–CH_3 与 23–H 的远程偶合，肯定了 23–羟基的 β 构型。基于以上事实，化合物 1 的结构可推定为 3β，12β，23β，25–四羟基–20S，24S–环氧–达玛烷。

实验部分

熔点用四川大学科仪厂 WC-1 显微熔点仪测定，未经较正。^1H，^{13}C NMR，DEPT 及 2D-NMR 波谱用西德 Bruker AM-400 核磁共振波谱仪测定。Perkin - Elmer 577 型分光光度计测定红外光谱。旋光度用 JASCO Model DIP-370 自动旋光仪测定。

棒槌瓜植物样品采集于云南西双版纳，取 450g 棒槌瓜植物的干茎皮粉，用 95%EtOH 回流提取 3 次；回收乙醇后，得浸膏 40g，溶于 MeOH 过滤除去不溶物，滤液浓缩后得浸膏 32.4g。然后硅胶柱层析分离，洗脱液用 $CHCl_3$- MeOH 梯度洗脱，收集 $CHCl_3$:MeOH = 7:3 洗脱液洗脱的流份，浓缩后继续用 Rp-18 反相柱层析分离，得到棒槌三萜 A(1)约 900mg，得率 0.2%。

棒槌三萜 A(1) $C_{30}H_{52}O_5$，针状结晶(MeOH)。mp 229 — 230℃；$[\alpha]_D^{18}$ = +46.1 ° (MeOH, c 0.521). IR $\upsilon_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3400, 3240, 2960, 2860, 1460, 1450, 1375, 1090, 1040. FABMS m / z(%): 493$[M+1]^+$(38), 391(75), 159$[side\ chain]^+$(base peak, 100). ^1H NMR (400MHz, C_5D_5N): δ 6.569 (1H, brs, HO-23), 6.089 (1H, s, HO-12), 5.698 (1H, brs, HO-3), 5.510 (1H, brs, HO-25), 5.021 (1H, m, H-23), 4.192 (1H, d, J = 8.0Hz, H-24), 3.781 (1H, ddd, J = 11.8, 11.8, 4.8Hz, H-12), 3.419 (1H, m, H-3), 1.604, 1.582, 1.414 (各 3H, s, CH_3-21, 26, 27), 1.220, 1.030, 0.921, 0.905, 0.892(各 3H, s, CH_3-28, 29, 30, 19, 18)ppm. ^{13}C NMR (100.614MHz, C_5D_5N) : δ 39.49 (CH_2, C-1), 28.20(CH_2, C-2), 77.94(CH, C-3), 39.49(C, C-4), 56.40(CH, C-5), 18.74(CH_2, C-6), 35.16(CH_2, C-7), 39.93(C, C-8), 50.83(CH, C-9), 37.35(C, C-10), 32.45(CH_2, C-11), 70.40(CH, C-12), 49.57(CH, C-13), 52.24(C, C-14), 32.51(CH_2, C-15), 28.52(CH_2, C-16), 49.93(CH, C-17), 16.23(CH_3,C-18), 15.53(CH_3,C-19), 85.11(C,C-20), 27.59(CH_3,C-21), 42.03(CH_2,C-22), 70.13(CH, C-23), 91.40(CH, C-24), 70.76(C, C-25), 26.52(CH_3, C-26), 29.70(CH_3, C-27), 28.61(CH_3, C-28), 16.88(CH_3, C-29), 18.12(CH_3, C-30)ppm. DEPT, 2D-NMR 用于^1H NMR 和^{13}C NMR 数据指定。

棒槌三萜 A 三乙酰化物：取 1mg 棒槌三萜 A(1)样品用吡啶在微型小试管溶解后，滴两滴乙酸酐，反应混合物在室温下放置 10 小时，蒸干后测定 FABMS。3, 12, 23-三乙酰棒槌三萜 A 的 FABMS m / z(%): 619 $[M+H]^+$(10), 599 $[M+H-HOAc]^+$(25), 541 $[M+H-HOAc-H_2O]^+$(40), 499 $[M+H-HOAcx2]^+$(20), 481 $[M+H-HOAcx2-H_2O]^+$(45), 201 $[side\ chain]^+$(58), 141 $[side\ chain-HOAc]^+$(base peak), 100)。

致谢 各种波谱由植物化学研究室分析仪器组测定；陶国达高级工程师鉴定植物标本。

参考文献

〔1〕 陈冀胜，郑硕主编. 中国有毒植物. 北京：科学出版社，1987:205

〔2〕 Tanaka O, Yahara S. Dammarane saponins of leaves of Panax pseudo-ginseng subsp. Himalaicus. *Phytochemistry* 1978; **17**(8): 1353—1358

〔3〕 Tanaka O. Application of ^{13}C NMR spectrometry to structural studies on glycosides: saponins of Panax spp. and natural sweet glycosides. *Yakugaku Zasshi* 1985; **105**(4): 323—351

〔4〕 Herz W, Grisebach H, Kirby G W. et al. Progress in the chemistry of organic natural products. New York: Springer-Verlag 1984; **46**:46—54